

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-132616

(43)Date of publication of application : 28.05.1993

(51)Int.Cl.

C08L 71/02
C08K 5/00
C08L 71/02
C09K 3/10

(21)Application number : 03-255888

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO
LTD

(22)Date of filing : 09.09.1991

(72)Inventor : IWAKIRI HIROSHI
FUJITA MASAYUKI
HASEGAWA TAKASHI

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain subject composition useful for a sealing material, excellent in durability, having specific physical properties, composed of polyoxyalkylene polymer containing reactive silicon groups.

CONSTITUTION: The objective composition comprises polyoxyalkylene polymer containing reactive silicon groups, which is a fluorine containing polymer having polyoxyalkylene polymer as the side chains, and has ≥ 10000 molecular weight and ≤ 1.5 Mw/Mn of a parameter expressing a molecular distribution, and has $\geq 30\%$ recovery rate after hot compression of cured material, 0.5-2.5kg/cm² stress at 50% stretching and $\geq 400\%$ elongation at maximum tensile strength.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of
rejection] 29.09.1998[Kind of final disposal of application other than withdrawal
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

ep soy

DERWENT-ACC-NO: 1993-208933

DERWENT-WEEK: 199947

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Curable compsns. useful as sealing materials- contains polyoxyalkylene polymer and a reactive silicon cpd., and is highly durable

PATENT-ASSIGNEE: KANEKA CORP[KAN]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0255888 (September 9, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 05132616 A	May 28, 1993	N/A	006	C08L 071/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 05132616A	N/A	1991JP0255888	September 9, 1991

INT-CL (IPC): C08K005/00, C08L071/02 , C09K007/10

RELATED-ACC-NO: 1999-555145

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05132616A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. of a reactive silicon gp. contains polyoxyalkylene polymer with the cured compsn. having a heating compression memory of at least 30%, a stress at 50% elongation time of 0.5-2.5 kg/cm2 and an elongation at max. tensile strength time of at least 400%.

Pref. the polyoxyalkylene pref. has a mol. wt. of at least 10,000 and a mol. wt. distribution (Mw/Mn) of up to 1.5. The polyalkylene is a fluorinecontg. polymer with polyoxyalkylene polymer branches.

USE/ADVANTAGE - The curable compsns. are useful as sealing materials with high durability.

In an example, a cured compsn. consisting of 100 pts.wt. polyoxyalkylene polymer with a terminal of (CH3O)2Si(CH3)CH2CH2CH2- of 85% and a number average mol. wt. of 10,000, 150 pts.wt. CaCO3 with a particle dia. of 0.08 microns, 30 pts.wt. dioctyl phthalate, 35 pts.wt. epoxidated soybean oil, 2 pts.wt. tin octylate, 0.5 pt.wt. laurylamine, 6 pts.wt. castor oil, 1 pt.wt. of an UV absorber and 1 pt.wt. of an antioxidant had a heating compression memory of 48%, a 50% elongation stress of 1.6 kg/cm2 and a max. tensile strength elongation of 530

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CURE COMPOSITION USEFUL SEAL MATERIAL CONTAIN POLYOXYALKYLENE POLYMER REACT SILICON COMPOUND HIGH DURABLE

DERWENT-CLASS: A25 A93 G04

CPI-CODES: A09-A05; A10-E22A; A12-R08; G04-B02;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0981U; 0982U ; 1064U ; 1278U ; 5088 ; 5187U ; 5350U

AN 1993:605627 CAPLUS
 DN 119:205627
 ED Entered STN: 13 Nov 1993
 TI Reactive alkoxysilyl-terminated polyoxyalkylene-based curable compositions
 IN Iwakiri, Hiroshi; Fujita, Masayuki; Hasegawa, Takashi
 PA Kanegafuchi Chemical Ind, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
 CODEN: JKXXAF

DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08L071-02
 ICS C08K005-00; C08L071-02; C09K003-10
 CC 42-11 (Coatings, Inks, and Related Products)
 Section cross-reference(s): 38

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 05132616	A2	19930528	JP 1991-255888	19910909 <--
	JP 11241013	A2	19990907	JP 1998-337732	19981127
	JP 3317676	B2	20020826		
PRAI	JP 1991-255888	A3	19910909		

CLASS

	PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
	JP 05132616	ICM	C08L071-02
		ICS	C08K005-00; C08L071-02; C09K003-10
		IPCI	C08L0071-02 [ICM,5]; C08K0005-00 [ICS,5]; C08L0071-02 [ICS,5]; C09K0003-10 [ICS,5] <--
	JP 11241013	IPCI	C08L0071-02 [ICM,6]; C09K0003-10 [ICS,6]
AB	The title compns., useful for sealing compns. having good durability after curing, show heat-compression recovery $\geq 30\%$, stress at 50% elongation 0.5-2.5 kg/cm ² , and elongation at maximum tensile strength $\geq 400\%$. A composition contained <u>(MeO)₂SiMe(CH₂)₃ group-terminated polypropylene glycol, fatty acid-treated Ca₂CO₃, dioctyl phthalate, epoxidized soybean oil, tin octoate, and laurylamine.</u>		
ST	alkoxysilyl polyoxyalkylene sealant curing; polyoxypropylene alkoxysilyl sealant curing; fluoropolymer alkoxysilyl polyoxyalkylene sealant		
IT	Sealing compositions		
	(alkoxysilyl-terminated polyoxyalkylenes for, curable, durable, tough)		
IT	Polyoxyalkylenes, uses		
	RL: USES (Uses)		
	((alkoxysilyl)-terminated, sealants containing, curable, durable, tough)		
IT	Polyoxyalkylenes, uses		
	RL: USES (Uses)		
	(fluorine-containing, alkoxysilyl-terminated, sealants containing, curable, durable, tough)		
IT	Fluoropolymers		
	RL: USES (Uses)		
	(polyoxyalkylene-, alkoxysilyl-terminated, sealants containing, curable, durable, tough)		
IT	Siloxanes and Silicones, uses		
	RL: USES (Uses)		
	(polyoxyalkylene-, sealing compns., curable, durable, tough)		
IT	Polyoxyalkylenes, uses		
	RL: USES (Uses)		
	(siloxane-, sealing compns., curable, durable, tough)		
IT	25322-69-4D, alkoxysilyl-terminated		
	RL: USES (Uses)		
	(sealants containing, curable, durable, tough)		

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the hardenability constituent which offers the sealing material excellent in endurance.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the conversion silicone system sealing material showed the endurance which was excellent as compared with the sealing material of a police RUFAIDO system or a polyurethane system, comparison with a silicone system sealing material was still inadequate.

[0003] It found out that the hardenability constituent of the endurance which was excellent with management of three parameters of the heating compression recovery rate of a hardened material, the stress at the time of 50% ****, and the elongation at the time of the maximum tensile strength was obtained, and this invention was reached.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the hardenability constituent which generates the hardened material in which the endurance which was excellent considering the reactant silicon radical content polyoxyalkylene polymer as a base polymer is shown.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The heating compression recovery rate of a hardened material is 30% or more, and, as for the above-mentioned technical problem, is attained by the reactant silicon radical content polyoxyalkylene polymer system hardenability constituent with which stress at the time of 50% **** is characterized by the elongation at the time of 0.5-2.5kg/cm² and the maximum tensile strength being 400% or more.

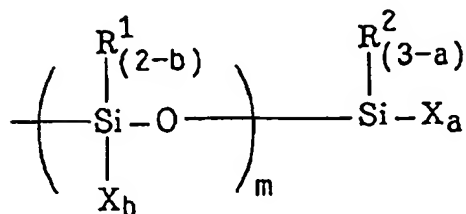
[0006] Moreover, the molecular weight of the reactant silicon radical content polyoxyalkylene polymer which is especially a base polymer is 10,000 or more, and when the parameter (Mw/Mn) which shows the molecular weight distribution measured with gel permeation chromatography is 1.5 or less, it is desirable that it is the fluorine-containing polymer to which it is effectively attained and a base polymer has a polyoxyalkylene polymer in a side chain especially further again especially because of achievement of a technical problem.

[0007] Especially the reactant silicon radical content polyoxyalkylene polymer that can be used for this invention is the following general formula (1), for example, when a typical thing is shown, although it does not limit.

[0008]

[Formula 1]

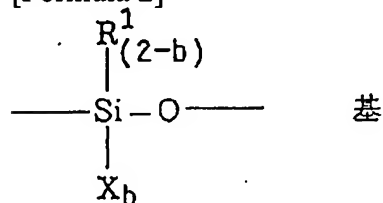
一般式(1)



When each of R1 and R2 shows among [type the TORI ORGANO siloxy radical shown by the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, or (R3) 3 SiO- and R1 or two or more R2 exists, they may be the same and may differ. It is R3 here. It is the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and is three R3. It may be the same and you may differ. When X shows a hydroxyl group or a hydrolysis nature machine and two or more X exists, they may be the same and may differ. In a, 0, 1, 2, or 3b shows 0, 1, or 2, respectively. Moreover, b in m following[-ized 2] radicals may differ. m shows the integer of 0-19. However, a+sigma b>=1 shall be satisfied.]

[0009]

[Formula 2]



Especially the hydrolysis nature machine shown by Above X is not limited, but should just be a conventionally well-known hydrolysis nature machine. Specifically, a hydrogen atom, a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy radical, a KETOKISHI mate radical, the amino group, an amide group, an acid-amide radical, an amino oxy-radical, a sulfhydryl group, an alkenyloxy radical, etc. are mentioned. Among these, although a hydrogen atom, an alkoxy group, an acyloxy radical, a KETOKISHI mate radical, the amino group, an amide group, an amino oxy-radical, a sulfhydryl group, and an alkenyloxy radical are desirable, especially alkoxy groups, such as the viewpoint of hydrolysis nature being quiet and being easy to deal with it to a methoxy group, are desirable.

[0010] This hydrolysis nature machine and hydroxyl group can be combined with one silicon atoms [1-3], and, as for (a+sigmab), it is desirable that it is 1-5. When a hydrolysis nature machine and a hydroxyl group exist in [two or more] reactant silicon, they may be the same and may differ.

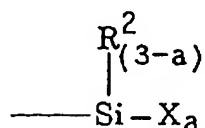
[0011] Although there may be one silicon atom and there may be two or more pieces in reactant silicon, in the case of the reactant silicon radical with which the silicon atom was connected by siloxane association etc., there may be about 20 pieces.

[0012] in addition, the following -- the reactant silicon radical expressed with the general formula (2) of [-izing 3] -- acquisition -- from an easy point, it is desirable.

[0013]

[Formula 3]

一般式(2)



R2, X, and a are the same as the above among [type.] Moreover, R1 in the above-mentioned general

formula (1) And R2 As an example, it is aralkyl radicals, such as aryl groups, such as cycloalkyl radicals, such as alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, and a cyclohexyl radical, and a phenyl group, and benzyl, and R3, for example. The Tori ORGANO siloxy radical shown by 3 SiO- which is a methyl group, a phenyl group, etc. (R3) is mentioned. R1, R2, and R3 If it carries out, especially a methyl group is desirable.

[0014] A reactant silicon radical is good for 1.1-5 pieces to exist preferably in [at least one] oxy-alkylene polymer 1 molecule. If the number of the reactant silicon radicals contained in polymer 1 molecule becomes less than one piece, hardenability will become inadequate and it will be hard coming to be discovered of good rubber elasticity behavior.

[0015] A reactant silicon radical may exist in the end of an oxy-alkylene polymer chain, and may exist in the interior. If a reactant silicon radical exists in the end of a chain, since the effective network chain density of the oxy-alkylene polymer component contained in the hardened material finally formed will increase, the rubber-like hardened material in which a low elastic modulus is shown becomes is easy to be obtained by high intensity and high elongation.

[0016] What is expressed with the following general formula (3) can be used for the oxy-alkylene polymer which constitutes the polymerization chain in the polymer of this invention.

General formula (3)

- R-On - : (R is the divalent alkylene group of carbon numbers 1-4)

However, the oxy-alkylene polymer which has the repeat unit expressed with the following general formula (4) from the point of the ease of acquisition is desirable.

[0017] General formula (4)

- The CH(CH3) CH2 O-above-mentioned oxy-alkylene polymer may be a straight chain-like, may be branching-like, or may be such mixture. Moreover, although other monomers etc. may be contained, it is desirable that 80 % of the weight or more of monomeric units expressed with the above-mentioned general formula (4) exists preferably 50% of the weight or more in a polymer.

[0018] As for the oxy-alkylene polymer which has the reactant silicon radical of this invention, it is desirable to obtain by introducing a reactant silicon radical into the oxy-alkylene polymer which has a functional group.

[0019] Installation should just perform a reactant silicon radical by the well-known approach. That is, the following approaches are mentioned, for example.

(1) Obtain the partial saturation radical content oxy-alkylene polymer which the organic compound which has the active group and partial saturation radical which show reactivity to the oxy-alkylene polymer which has functional groups, such as a hydroxyl group, to this functional group is made to react to an end, or is obtained by copolymerization with a partial saturation radical content epoxy compound. Subsequently, the hydrosilane which has a reactant silicon radical is made to act on the acquired resultant, and it hydrosilylates.

[0020] (2) and (1) -- the compound which has a sulfhydryl group and a reactant silicon radical is made to react to the partial saturation radical content oxy-alkylene polymer obtained like law

(3) It is this Y1 to the oxypropylene polymer which has functional groups (the following and Y1 it is called a functional group), such as a hydroxyl group, and an epoxy group, an isocyanate radical, at the above-mentioned end. The compound which has the functional group (the following and Y2 it is called the functional group) and the reactant silicon radical which show reactivity to a functional group is made to react.

[0021] This Y2 As a silicon compound which has a functional group gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, Amino-group content silanes, such as gamma-aminopropyl triethoxysilane; gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane, Sulfhydryl group content silanes, such as gamma-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane; Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, Epoxy silanes, such as beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane; Vinyltriethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, vinyl mold partial saturation radical content silane radical [, such as gamma-acryloyloxypropylmethyl dimethoxysilane,]; -- chlorine atom content silanes [, such as gamma-

chloropropyltrimetoxysilane,]; -- gamma-isocyanate propyl triethoxysilane -- Isocyanate content silanes, such as gamma-isocyanate propylmethyl dimethoxysilane; although hydro silanes, such as methyldiethoxysilane, may be illustrated concretely, it is not limited to these.

[0022] Approach ** which makes the compound which has the polymer, the isocyanate radical, and the reactant silicon radical which have a hydroxyl group react to an end the approach of (1) or among (3) in the above approach is desirable.

[0023] As the above-mentioned reactant silicon radical content polyoxyalkylene polymer Although it does not limit especially, when a typical thing is shown, for example JP,50-156599,A, 54-6096, 57-126823, 59-78223, 55-82123, 55-131022, 55-137129, 62-230822, 63-83131, JP,3-47825,A, 3-72527, 3-122152, and U.S. Pat. No. 3,632,557 -- said -- No. 4,345,053 -- said -- No. 4,366 or 307 -- said -- what is indicated by No. 4,960,844 etc. can be illustrated.

[0024] Here, the parameter (Mw/Mn) which shows the above-mentioned molecular weight and molecular weight distribution is measured with gel permeation chromatography. It faces as a sealing material using the above-mentioned polymer, and various additives and a curing catalyst can use at first the filler and plasticizer which are shown below.

[0025] As a filler, the fibrous bulking agent like **** bulking agent; asbestos, such as a fumes silica, a sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, a water silicic acid and the reinforcement nature bulking agent; calcium carbonate like carbon black, a magnesium carbonate, the diatom earth, baking clay, clay, talc, titanium oxide, a bentonite, organic bentonite, ferric oxide, a zinc oxide, an active white, hydrogenation castor oil, and milt balun, a glass fiber, and a filament is illustrated. Of course, these bulking agents may be used only by one kind, and may carry out two or more kind mixing use.

[0026] As a plasticizer, moreover, dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, **** phthalic ester, such as butyl benzyl phthalate; Dioctyl adipate, **** aliphatic series dibasic acid esters, such as succinic-acid isodecyl and a dibutyl sebacate; Diethylene glycol dibenzoate, **** glycol ester, such as pentaerythritol ester; Butyl oleate, **** aliphatic series ester, such as methyl acetyl ricinolate; Tricresyl phosphate, **** phosphoric ester, such as trioctyl phosphate and phosphoric-acid octyl diphenyl; Epoxidized soybean oil, Polyethers, such as polyester plasticizer; polypropylene glycols, such as polyester of **** epoxy plasticizer; dibasic acid and dihydric alcohol, such as epoxidation linseed oil and epoxy stearin acid benzyl, and a derivative of those; Polly alpha methyl styrene, Polystyrene, such as polystyrene; it can be used for arbitration in the form of that plasticizers, such as polybutadiene, Butadiene Acrylonitrile, polychloroprene, polyisoprene, polybutene, and chlorinated paraffin, are independent or two or more kinds of mixture.

[0027] It is possible to, add suitably various additives, such as a curing catalyst, an adhesive amelioration agent, a physical-properties regulator, a preservation stability amelioration agent, an ultraviolet ray absorbent, a metal deactivator, anti-ozonant, light stabilizer, amine system radical chain inhibitor, the Lynn system peroxide decomposition agent, lubricant, a pigment, and a foaming agent, as an additive in addition to this further again.

[0028] As an example of a curing catalyst, tetrabutyl titanate, tetra-propyl titanate, Which titanate; Dibutyltin dilaurate, dibutyltin maleate, Tin carboxylate, such as dibutyltin acetate, octylic acid tin, and naphthenic-acid tin; The reactant of dibutyltin oxide and phthalic ester, Dibutyltin acetylacetonato; Aluminum tris acetylacetonato, Organoaluminium compounds, such as aluminum tris ethyl acetoacetate and JIISOPUROPOKISHI aluminum ethyl acetoacetate; Zirconium tetra-acetylacetonato, chelate compound [, such as titanium tetra-acetylacetonato,]; -- lead octylate; -- a butylamine -- An octyl amine, dibutyl amine, monoethanolamine, diethanolamine, Triethanolamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, An oleyl amine, cyclohexylamine, benzylamine, diethylamino propylamine, Xylylene diamine, triethylenediamine, guanidine, diphenylguanidine, 2, 4, 6-tris (dimethyl aminomethyl) phenol, a morpholine, N-methyl morpholine, 2-ethyl -4 - 1 A methyl imidazole and 8 Diazabicyclo (5.4.0) Amine system compounds, such as undecene -7 (DBU), or salt [with the carboxylic acid of these amine system compounds etc.]; -- low-molecular-weight polyamide resin; obtained from superfluous polyamine and polybasic acid -- the resultant; gamma-aminopropyl trimethoxysilane of a superfluous polyamine and a superfluous epoxy compound -- Well-known silanol

condensation catalysts, such as silanol condensation catalysts, such as silane coupling agent; which has amino groups, such as N-(beta-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, an acid catalyst of further others, and a basic catalyst, etc. are mentioned. These catalysts may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0029] With the heating compression recovery rate said to this invention, it asks by the following formula (1) based on the endurance evaluation term of JISA-5758 on the basis of the figure which measured after 1 cycle operation at 90 degrees C, and was measured after neglect for one day in ordinary temperature.

[0030] a heating ***** machine -- $= (L2 - L1 / L0 - L1) \times 100$ -- here, the thickness heating compression recovery rate of the compression direction of the sealing material after neglect is expressed for one day after 1 cycle operation, and ordinary temperature expresses L0JISA-5758 endurance 9030 trial by %. : Thickness L1 of the compression direction of the sealing material before heating compression : Thickness L2 of the compression direction of the sealing material at the time of heating compression : At less than 30%, endurance measured [this value] with II mold of JISA-5758, and H mold test piece similarly about a defect, the stress at the time of 50% ****, and the elongation at the time of the maximum tensile strength.

[0031] If based on the measured figure, 400% or more of the elongation at the time of 0.5-2.5kg/cm2 and the maximum tensile strength is [the stress at the time of 50% ****] required. It is required for the manifestation of the effectiveness of this invention for the three above-mentioned property (a heating compression recovery rate, stress at the time of 50% ****, and elongation at the time of the maximum tensile strength) to be contained in the above-mentioned range at coincidence.

[0032] such a constituent -- this invention persons -- prior -- the bottom -- Japanese-Patent-Application-No. 3- It can obtain by the approach indicated by the number. Molecular weight is 10,000 or more, and endurance is good especially when the parameter (Mw/Mn) which shows molecular weight distribution uses the reactant silicon radical content polyoxyalkylene polymer which is 1.5 or less.

[0033]

[Example]

Polymer A : A 2(CH3O) Si(CH3) CH2CH2CH2-radical is contained at 85% of all the ends. The number average molecular weight measured with gel permeation chromatography is the polyoxypropylene polymer polymer B of 10,000. : A 2(CH3O) Si(CH3) CH2CH2CH2-radical is contained at 85% of all the ends. The parameter (Mw/Mn) with which number average molecular weight shows 17,000 and molecular weight distribution is the polyoxypropylene polymer polymer C of 1.3. : It is 2(CH3O) Si(CH3) CH2CH2CH2NHC(O) O in 90% of all ends. - A radical is contained. The parameter (Mw/Mn) with which number average molecular weight shows 20,000 and molecular weight distribution uses the polyoxypropylene polymer above-mentioned (polymers A, B, and C) three kinds of 1.3 of reactant silicon radical content polyoxyalkylene polymers. The hardenability constituent of the combination indicated to Table A was manufactured and hardened, and the property of the hardened material was evaluated. The evaluation result was also shown in Table A.

[0034]

[Table 1]

表 A

		実施例1	比較例1	比較例2
重合体 A		重量部 100	重量部 100	重量部 100
脂肪酸処理 膠質炭酸カルシウム (粒経 0.08 μ)		150	150	150
ジオクチルフタレート		30	65	65
エポキシ化大豆油		35	—	—
オクチル酸錫		2	2	—
ラウリルアミン		0.5	0.5	0.5
ジブチル錫ジラウレート		—	—	2
特性	(%) 加熱圧縮復元性	48	25	0
	(kg/cm ²) 50%引張時応力	1.6	1.5	1.7
	(%) 最大引張強度時伸び	530	570	540
	耐久性	○	△	×

注) 配合には表中配合剤の他に

ひまし油:6部、紫外線吸収剤:1部、酸化防止剤:1部を共通に添加した

[0035]

[Table 2]

表 A(つづき)

		実施例2	実施例3	比較例3	比較例4	比較例5
重合体 B		重量部 100	重量部 —	重量部 100	重量部 100	重量部 —
重合体 C		—	100	—	—	100
脂肪酸処理 膠質炭酸カルシウム (粒径 0.08 μ)		150	150	重質炭酸カルシウム 150	100	重質炭酸カルシウム 150
ジオクチルフタレート		30	30	30	60	65
エポキシ化大豆油		35	35	35	70	—
オクチル酸錫		2	2	2	2	2
ラウリルアミン		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ジブチル錫ジラウレート		—	—	—	—	—
特性	(%) 加熱圧縮復元性	57	55	53	35	32
	(kg/cm ²) 50%引張時応力	1.5	1.8	3.0	0.8	3.2
	(%) 最大引張強度時伸び	670	700	410	270	290
	耐久性	◎	◎	×	×	×

注) 表Aに同じ

[0036]

[Effect of the Invention] The hardenability constituent which gives the hardened material excellent in endurance by this invention can be obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The reactant silicon radical content polyoxyalkylene polymer system hardenability constituent with which the heating compression recovery rate of a hardened material is 30% or more, and stress at the time of 50% **** is characterized by the elongation at the time of 0.5-2.5kg/cm² and the maximum tensile strength being 400% or more.

[Claim 2] The hardenability constituent according to claim 1 characterized by for the molecular weight of a reactant silicon radical content polyoxyalkylene polymer being 10,000 or more, and the parameter (Mw/Mn) which shows molecular weight distribution being 1.5 or less.

[Claim 3] The hardenability constituent according to claim 1 characterized by a reactant silicon radical content polyoxyalkylene polymer being a fluorine-containing polymer which has a polyoxyalkylene polymer in a side chain.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-132616

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 71/02	LQE	9167-4J		
C 0 8 K 5/00		7167-4J		
C 0 8 L 71/02	LQD	9167-4J		
C 0 9 K 3/10		9159-4H		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-255888

(22)出願日 平成3年(1991)9月9日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 岩切 浩

兵庫県高砂市高砂町沖浜町4番2棟12号

(72)発明者 藤田 雅幸

兵庫県高砂市高砂町沖浜町2番63号光雲寮

(72)発明者 長谷川 敬

兵庫県加古川市西神吉町大國642番地の2

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体をベースポリマーとして優れた耐久性を示す硬化物を生成する硬化性組成物を提供すること。

【構成】 硬化物の加熱圧縮復元率が30%以上であり、50%引張時の応力が0.5~2.5kg/cm²、最大引張強度時の伸びが400%以上である反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体系硬化性組成物、好ましくは分子量が10,000以上であり、分子量分布をしめすパラメータ(M_w/M_n)が1.5以下である反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体系硬化性組成物、特に好ましくは反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体がポリオキシアルキレン重合体を側鎖に有する含フッ素系重合体であること。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬化物の加熱圧縮復元率が30%以上であり、50%引張時の応力が0.5〜2.5kg/cm²、最大引張強度時の伸びが400%以上であることを特徴とする反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体系硬化性組成物。

【請求項2】 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の分子量が10,000以上であり、分子量分布をしめすパラメータ (M_w/M_n) が1.5以下であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体がポリオキシアルキレン重合体を側鎖に有する含フッ素系重合体であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐久性に優れたシーリング材を提供する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】変成シリコン系シーリング材は、ポリスルファイド系やポリウレタン系のシーリング材と比較すると優れた耐久性を示すが、シリコン系シーリング材との比較では未だ不十分であった。

【0003】硬化物の加熱圧縮復元率、50%引張時の応力及び最大引張強度時の伸びの3パラメータの管理により優れた耐久性の硬化性組成物が得られることを見だして本発明に到達した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体をベースポリマーとして優れた耐久性を示す硬化物を生成する硬化性組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題は、硬化物の加熱圧縮復元率が30%以上であり、50%引張時の応力が0.5〜2.5kg/cm²、最大引張強度時の伸びが400%以上であることを特徴とする反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体系硬化性組成物によって達成される。

【0006】また特にベースポリマーである反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の分子量が10,000以上であり、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定された分子量分布をしめすパラメータ (M_w/M_n) が1.5以下である場合に特に有効に達成され、さらにまたベースポリマーがポリオキシアルキレン重合体を側鎖に有する含フッ素系重合体であることが課題の達成のために特に好ましい。

【0007】本発明に使用できる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体とは、特に限定するものではないが、代表的なものを示すと、例えば、下記一般式

10

30

50

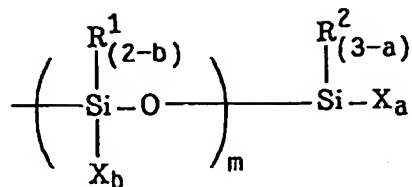
2

(1)

【0008】

【化1】

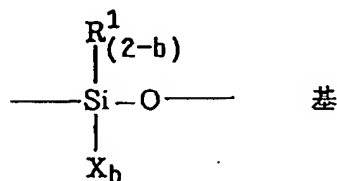
一般式(1)



〔式中、R¹ 及びR² は、いずれも炭素数1〜20のアシル基、炭素数6〜20のアリール基、炭素数7〜20のアラルキル基または(R³)₃SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹ またはR² が2個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここでR³ は炭素数1〜20の1価の炭化水素基であり、3個のR³ は同一であってもよく、異なってもよい。Xは水酸基または加水分解性基を示し、Xが2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2または3を、bは0、1、または2をそれぞれ示す。また、m個の下記〔化2〕基におけるbは異なってもよい。mは0〜19の整数を示す。但し、a+Σb≧1を満足するものとする。〕

【0009】

【化2】



上記Xで示される加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基及びアルケニルオキシ基が好ましいが、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からメトキシ基等のアルコキシ基が特に好ましい。

【0010】この加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1〜3個結合することができ、(a+Σb)は1〜5であるのが好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素中に2個以上存在する場合には、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

【0011】反応性ケイ素中に、ケイ素原子は1個あ

3

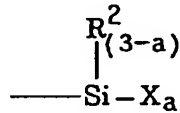
てもよく、2個以上あってもよいが、シロキサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には、20個程度あってもよい。

【0012】なお、下記【化3】の一般式(2)で表される反応性ケイ素基が、入手容易の点からは好ましい。

【0013】

【化3】

一般式(2)



(式中、 R^2 、 X 、 a は前記と同じ。)また、上記一般式(1)における R^1 及び R^2 の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、 R^3 がメチル基やフェニル基などである $(R^3)_3\text{SiO-}$ で示されるトリオルガノシロキシ基などが挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^3 としてはメチル基が特に好ましい。

【0014】反応性ケイ素基はオキシアルキレン重合体1分子中に少なくとも1個、好ましくは1.1~5個存在するのがよい。重合体1分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。

【0015】反応性ケイ素基はオキシアルキレン重合体分子鎖の末端に存在してもよく、内部に存在してもよい。反応性ケイ素基が分子鎖の末端に存在すると、最終的に形成される硬化物に含まれるオキシアルキレン重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

【0016】本発明の重合体における重合鎖を構成するオキシアルキレン重合体は、下記一般式(3)で表されるものが使用できる。

一般式(3)

$-(R-O)_n-$: (R は炭素数1~4の2価のアルキレン基)

しかしながら、入手の容易さの点からは下記一般式

(4)で表される繰返し単位を有するオキシアルキレン重合体が好ましい。

【0017】一般式(4)

$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$

上記オキシアルキレン重合体は、直鎖状であっても分枝状であってもよく、或いは、これらの混合物であってもよい。また、他の単量体等が含まれていてもよいが、上記一般式(4)で表される単量体単位が重合体中に50重量%以上、好ましくは80重量%以上存在することが好ましい。

【0018】本発明の反応性ケイ素基を有するオキシア

4

ルキレン重合体は、官能基を有するオキシアルキレン重合体に反応性ケイ素基を導入することによって得るのが好ましい。

【0019】反応性ケイ素基を導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば以下の方法が挙げられる。

(1)末端に水酸基等の官能基を有するオキシアルキレン重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、若しくは不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により得られる不飽和基含有オキシアルキレン重合体を得る。次いで、得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

【0020】(2)(1)法と同様にして得られた不飽和基含有オキシアルキレン重合体にメルカプト基及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

(3)上記末端に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基(以下、 Y^1 官能基という)を有するオキシプロピレン重合体に、この Y^1 官能基に対して反応性を示す官能基(以下、 Y^2 官能基という)及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

【0021】この Y^2 官能基を有するケイ素化合物としては、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのようなアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのようなメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのようなエポキシシラン類；ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどのようなビニル型不飽和基含有シラン基； γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどのような塩素原子含有シラン類； γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランなどのようなイソシアネート含有シラン類；メチルジエトキシシランなどのようなヒドロシラン類などが具体的に例示され得るが、これらに限定されるものではない。

【0022】以上の方法の中で、(1)の方法、または(3)のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法、が好ましい。

【0023】上記反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体としては、特に限定するものではないが、代表的なものを示すと、例えば、特開昭50-15659号、同54-6096号、同57-126823号、同59-78223号、同55-82123号、同55-131022号、同55-137129号、同62-

230822号、同63-83131号、特開平3-47825号、同3-72527号、同3-122152号、米国特許第3,632,557号、同4,345,053号、同4,366,307号、同4,960,844号等に開示されているものが例示できる。

【0024】ここで、上記分子量及び分子量分布をしめすパラメータ (M_w/M_n) はゲル浸透クロマトグラフィーで測定される。上記重合体をシーリング材として使用するに際しては、以下に示す充填材、可塑剤、を初め各種添加剤及び硬化触媒が使用できる。

【0025】充填材としては、フェウムシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油およびシラスパルーンなどの如き充填剤；石棉、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤が例示される。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

【0026】また、可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどの如きフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの如き脂肪族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどの如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの如き脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどの如きリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジルなどの如きエポキシ可塑剤類；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレンなどのポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、ポリブテン、塩素化パラフィン類などの可塑剤が単独または2種類以上の混合物の形で任意に使用できる。

【0027】さらにまたその他添加剤として、硬化触媒、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加することが可能である。

【0028】硬化触媒の具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、などのチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズアセテート、オクチル酸ス

ズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサライドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチルスズアセチルアセトナート；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7(DBU)などのアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸などとの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； α -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤；などのシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒などが挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0029】本発明にいう加熱圧縮復元率とは、JISA-5758の耐久性評価項に準拠し、90℃にて、1サイクル実施後、常温で1日間放置後に測定した数字を基準にして下記式(1)にて求められる。

【0030】加熱圧縮復元率素基 = $(L_2 - L_1 / L_0 - L_1) \times 100$

ここで、

L_0 : 加熱圧縮前のシーリング材の圧縮方向の厚み

L_1 : 加熱圧縮時のシーリング材の圧縮方向の厚み

L_2 : JISA-5758耐久性9030試験を1サイクル実施後、常温で1日間放置後のシーリング材の圧縮方向の厚み

加熱圧縮復元率は%で表される。この値が30%未満では耐久性が不良、50%引張時の応力及び最大引張強度時の伸びについては、同様にJISA-5758のII型、H型試験片にて測定した。

【0031】測定した数字を基準にすると、50%引張時の応力は0.5~2.5kg/cm²、最大引張強度時の伸びは400%以上が必要である。上記3特性(加熱圧縮復元率、50%引張時の応力及び最大引張強度時の伸び)が同時に上記の範囲に入っていることが本発明の効果の発現に必要である。

【0032】このような組成物は本発明者らが先願した特願平3-

号に記載されている方法で得ることができる。分子量が10,000以上であり、分子量分布をしめすパラメータ (M_w/M_n) が1.5以下である反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体を使用した場合に特に耐久性が良好である。

【0033】

【実施例】

重合体A : 全末端の85%に $(CH_3O)_2Si(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 基を含有し、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定された数平均分子量が10,000のポリオキシプロピレン重合体

重合体B : 全末端の85%に $(CH_3O)_2Si(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ *

*2-基を含有し、数平均分子量が17,000、分子量分布をしめすパラメータ (M_w/M_n) が1.3のポリオキシプロピレン重合体

重合体C : 全末端の90%に $(CH_3O)_2Si(CH_3)CH_2CH_2CH_2NHC(=O)O-$ 基を含有し、数平均分子量が20,000、

分子量分布をしめすパラメータ (M_w/M_n) が1.3のポリオキシプロピレン重合体

上記(重合体A, B, C)3種類の反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体を使用して、表Aに記載した配合の硬化性組成物を製造し、硬化してその硬化物の特性を評価した。評価結果も表Aに示した。

【0034】

【表1】

表 A

		実施例1	比較例1	比較例2
重合体 A		重量部 100	重量部 100	重量部 100
脂肪酸処理 膠質炭酸カルシウム (粒経 0.08 μ)		150	150	150
ジオクチルフタレート		30	65	65
エポキシ化大豆油		35	—	—
オクチル酸錫		2	2	—
ラウリルアミン		0.5	0.5	0.5
ジブチル錫ジラウレート		—	—	2
特 性	(%) 加熱圧縮復元性	48	25	0
	(kg/cm ²) 50%引張時応力	1.6	1.5	1.7
	(%) 最大引張強度時伸び	530	570	540
	耐 久 性	○	△	×

注) 配合には表中配合剤の他に

ひまし油:6部、紫外線吸収剤:1部、酸化防止剤:1部を共通に添加した

【0035】

※ ※【表2】

表 A(つづき)

		実施例2	実施例3	比較例3	比較例4	比較例5
重合体 B		重量部 100	重量部 —	重量部 100	重量部 100	重量部 —
重合体 C		—	100	—	—	100
脂肪酸処理 膠質炭酸カルシウム (粒径 0.08 μ)		150	150	重質炭酸カルシウム 150	100	重質炭酸カルシウム 150
ジオクチルフタレート		30	30	30	60	65
エポキシ化大豆油		35	35	35	70	—
オクチル酸錫		2	2	2	2	2
ラウリルアミン		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ジブチル錫ジラウレート		—	—	—	—	—
特性	(%) 加熱圧縮復元性	57	55	53	35	32
	(kg/cm ²) 50%引張時応力	1.5	1.8	3.0	0.8	3.2
	(%) 最大引張強度時伸び	670	700	410	270	290
	耐久性	◎	◎	×	×	×

注) 表Aに同じ

【0036】

30* 与える硬化性組成物を得ることができる。

【発明の効果】本発明により、耐久性に優れた硬化物を*